

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010156367 **Image available**

WPI Acc No: 1995-057619/199508

Related WPI Acc No: 1994-126652; 1995-057625; 1995-119468; 1996-115797;
1996-354057; 1997-525878; 1998-250670; 1999-546017; 2000-008055

XRAM Acc No: C95-026091

XRPX Acc No: N95-045496

Liq. crystal electro-optical devices - produced by controlling pptn.
position of non-hardening resin

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6337405	A	19941206	JP 93148544	A	19930527	199508 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93148544 A 19930527

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6337405	A	6	G02F-001/1333	

Title Terms: LIQUID; CRYSTAL; ELECTRO; OPTICAL; DEVICE; PRODUCE; CONTROL;
PRECIPITATION; POSITION; NON; HARDEN; RESIN

Derwent Class: L03; P81; U14; V07

International Patent Class (Main): G02F-001/1333

International Patent Class (Additional): G02F-001/1337; G02F-001/1339

File Segment: CPI; EPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04665505 **Image available**

LIQUID CRYSTAL ELECTRO-OPTICAL DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

PUB. NO.: 06-337405 [JP 6337405 A]

PUBLISHED: December 06, 1994 (19941206)

INVENTOR(s): NISHI TAKESHI
KONUMA TOSHIMITSU
SHIMIZU MICHIO

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-148544 [JP 93148544]

FILED: May 27, 1993 (19930527)

INTL CLASS: [5] G02F-001/1333; G02F-001/1337; G02F-001/1339

JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 14.2
(ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO KEYWORD: R011 (LIQUID CRYSTALS); R119 (CHEMISTRY -- Heat Resistant Resins)

ABSTRACT

PURPOSE: To uniformize display, and improve a contrast ratio by arranging a hydrophobic an/or gydrophilic part selectively on a surface of a substrate, and controlling a position to deposit uncured resin from mixture of a liquid crystal and unhardened resin.

CONSTITUTION: Mixture of a biphenyl type ferroelectric liquid crystal material 118 and unhardened high polymer resin is injected into a cell constituted in such a way that a picture element electrode 113 and an active matrix 114 formed by using crystalline silicon TFT are formed on non-alkaline glass 111 and an ITO film 116 and an oriented film 117 are formed on the other substrate 112 and both substrates 111 and 112 are adhered and fixed to each other thorugh a spacer 119. In a process to form a resin spacer (polymerization column spacer, PCS) 120 cured into a column shape by depositing unhardened resin from this mixture, in the first place, a liquid crystal material is deposited and oriented in a part whose surface is not pressed and which holds a hydrophilic property, and next, resin is deposited in a part becoming a hydrophobic property by being pressed. Thereby, in an optional case, the PCS 120 can be deposited, and display can be uniformized.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-337405

(43)公開日 平成6年(1994)12月6日

(51)Int.Cl ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1333	9317-2K		
	1/1337	8507-2K		
	1/1339	5 0 0	8507-2K	

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平5-148544	(71)出願人 000153878 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地
(22)出願日 平成5年(1993)5月27日	(72)発明者 西 純 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内 (72)発明者 小沼 利光 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内 (72)発明者 清水 美知緒 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

(54)【発明の名称】 液晶電気光学装置およびその作製方法

(57)【要約】

【目的】液晶材料と未硬化樹脂との混合物中から未硬化樹脂を析出、硬化して形成したカラム状樹脂を有する液晶電気光学装置を作製するに際し、未硬化樹脂の析出位置を任意に制御する。

【構成】 一対の基板間に、液晶材料と未硬化樹脂との混合物を挟持させ、該混合物中から前記未硬化樹脂をカラム状に析出させた後硬化させるに際し、前記一対の基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶混合物に接する面の表面に、疎水性を有する部分および／または親水性を有する部分を選択的に設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一対の基板間に、液晶材料と未硬化樹脂との混合物を挟持させ、該混合物中から前記未硬化樹脂をカラム状に析出させた後硬化させるに際し、前記一対の基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶混合物に接する面の表面に、疎水性を有する部分および/または親水性を有する部分とを選択的に設けることにより、前記未硬化樹脂の析出位置を制御することを特徴とする液晶電気光学装置作製方法。

【請求項2】一対の基板間に、液晶材料と未硬化樹脂との混合物を挟持させ、該混合物中から前記未硬化樹脂をカラム状に析出させた後硬化させるに際し、前記一対の基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶混合物に接する面の表面に対し、線状あるいは格子状の形状を有する物質で押圧することで、前記未硬化樹脂の析出位置を制御することを特徴とする液晶電気光学装置作製方法。

【請求項3】一対の基板間に液晶材料と、前記一対の基板のうち少なくとも一方の内側面上に前記液晶材料を一軸配向させる配向手段とを有し、前記基板間には前記液晶材料中に混入させていた未硬化樹脂が析出、硬化して形成した壁状の樹脂を有することを特徴とする液晶電気光学装置。

【請求項4】請求項3において、壁状の樹脂は各画素の周りに存在することを特徴とする液晶電気光学装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、液晶材料と未硬化樹脂との混合物中から未硬化樹脂を析出、硬化して形成したカラム状樹脂を有する液晶電気光学装置の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、大面積の液晶ディスプレイが注目されている。しかしながら大面積化することで基板自身にたわみが生じ、例えば液晶材料として強誘電性液晶を用いた場合、強誘電性液晶は層構造を有しているため基板が変形することによってこの層構造が崩れ、表示に支障がでてしまい、大面積化できないという問題があつた。この問題は、強誘電性液晶に限ったことではなく、他の液晶材料を用いた場合でも基本的にいえることである。

【0003】また、従来においては、基板間隔を保つために基板間に保持された酸化珪素のスペーサーを用い、さらに基板のたわみや膨らみをなくすために、やはり基板間に保持された有機樹脂性の内部接着材料を用いていた。スペーサーは文字通り、基板間隔を保持するためのもので、その直径によって、基板間隔が決まるものである。また、基板同士を密着させるために用いられる有機樹脂は、その直径が必要とする基板間隔よりも大きく、基板間において潰れることによって、上下の基板同士を密着せしめる作用を有するものである。

【0004】上記のような従来の構成においては、まず基板上に配向処理を施し、つぎに一方の基板上に上記ス

ペーサーと内部接着材料を散布し、かかる後に基板同士を張り合わせることによって、基板間隔を決定すると共に、基板同士を張り合わせ、かかる後に基板間に液晶を注入することを基本的な作製方法としていた。

【0005】しかしながら、上記従来の作製工程について検討したところ、液晶が配向規制力に従って配向せんとその状態が変化する際、上記基板同士を密着させるための樹脂材料が、液晶の配向せんとする動きを規制していることが判明した。

10 【0006】上記の2つの問題、即ち、
・基板間隔を一定に保つ構成が必要である。
・液晶を配向させる際に、基板同士を密着させる材料が液晶の配向に悪影響を与えている。
といった問題を解決する方法として、本発明者らが、特願平5-5237に示した発明がある。

【0007】この発明は、一対の基板間に液晶材料及び未硬化樹脂の混合物と、前記一対の基板のうち少なくとも一方の基板の内側面上に前記液晶材料を一定の方向に配列させる配向手段を設け、前記液晶材料中に混入させていた未硬化樹脂が析出、硬化したことによって形成されるカラム状の樹脂を有すること、を要旨とする液晶電気光学装置である。

【0008】上記液晶電気光学装置の作製方法は、配向処理を施した一対の相対する基板間に、液晶材料と、反応開始剤を添加した樹脂材料とを混合して封入し、液晶を配向させた後に、紫外線照射等によって析出した樹脂成分を硬化させ、この樹脂成分をカラム状（柱状）に硬化形成することによって行う。

【0009】上記のような液晶材料中から析出させたカラム状の樹脂を、柱状の樹脂スペーサーという意味で重合カラムスペーサー（Polymerized Column Spacer、PCSと略す）という。

【0010】上記構成の概要を図1を用いて説明する。図1に示されているのは、アクティブマトリックス型の液晶表示装置である。図1において、101、102は透光性基板103、106は画素電極、104はスイッチング素子、106は液晶材料を一定の方向に配列するための配向手段、109は液晶材料である。液晶材料109は配向手段107に従って一軸配向している。一方、液晶材料から分離析出した樹脂110がカラム状（柱状）となって2枚の基板101、102上の配向手段107に接着している。配向手段がどちらか一方の基板側のみに形成されている場合、樹脂110は、例えば配向手段107と、透光性基板102あるいは該基板と電極103に接着している。

【0011】この液晶電気光学装置を作製するには、スペーサー108によって基板間隔が決められた電極103、106を有する一組の透光性基板101、102で液晶材料と反応開始剤を添加した未硬化の樹脂との混合物を挟持させ、前記透光性基板間において前記混合物中

から前記未硬化樹脂を析出させることによって、前記液晶材料を配向手段に沿って配列させる。しかる後に前記析出した未硬化樹脂を硬化するための手段を施すことにより前記未硬化樹脂が硬化しカラム（110で示される）となって前記両基板を接着する。

【0012】図1に示す構成を採用した場合、液晶材料109が配向手段107に従って配列した後に樹脂を硬化させるため、硬化前の良好な配向状態を保つことが出来、硬化後の樹脂が配向に与える影響は極めて少ない。このカラム状の硬化樹脂110は、基板間隔を保持せしめると共に密着性を向上させるという効果と、液晶の配向性を向上させるという効果を有する。

【0013】

【従来技術の問題点】上記構成は優れたものであるが、カラム状樹脂が析出する位置は全く制御できず、液晶材料と樹脂のそれぞれの析出位置が偏りを生じていると表示状態の均一性が失われてしまっていた。また薄膜トランジスタ等のスイッチング素子を有する液晶電気光学装置においては、画素電極上に樹脂の析出が偏ると開口率の低下を引き起こしてしまった。

【0014】また、液晶材料として強誘電性液晶を用いた場合、樹脂の析出箇所の偏りにより層構造が崩れて配向欠陥が発生することがあり、これによってコントラスト比の低下をまねいていた。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、液晶材料と未硬化樹脂との混合物中から未硬化樹脂を析出、硬化して形成したカラム状樹脂を有する液晶電気光学装置を作製するに際し、未硬化樹脂の析出位置を任意に制御することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、一对の基板間に、液晶材料と未硬化樹脂との混合物を挟持させ、該混合物中から前記未硬化樹脂をカラム状に析出させた後硬化させるに際し、前記一对の基板のうち少なくとも一方の基板の前記液晶混合物に接する面の表面に、疎水性を有する部分および／または親水性を有する部分を選択的に設けることにより、前記未硬化樹脂の析出位置を制御することを特徴とするものである。

【0017】

【作用】本発明者らは、重合カラムスペーサ（PCS）を作製するに際し、液晶材料と未硬化樹脂との混合物（以下液晶混合物といふ）中から未硬化樹脂がカラム状に析出する位置が、液晶混合物と接する基板表面のうち疎水性を有する部分であることを発見した。つまり、液晶混合物と接する基板表面に、意図的に疎水性を有する部分を形成することでその場所に樹脂を析出させ、カラム状の樹脂スペーサとすることが可能となる。すなわち、樹脂が析出する位置を任意に制御することが可能と

なった。

【0018】基板の表面の一部を疎水性にするする方法としては、例えば、基板周辺部をスールするシール材を印刷する際に使用するスクリーン印刷の版が基板に接触する際、版の縦糸及び横糸が接触する部分Aとそれ以外の部分Bが生じ、結果的にAとBという表面状態が異なる2つの部分が発生する。

【0019】このとき基板の表面は、版により表面を押圧されているA部とそれ以外の部分とでは表面張力の極10性が変化している。特に押圧された部分は疎水性になる傾向にある。

【0020】上記のような基板の表面状態の異なる2つの部分を有した液晶セルに、液晶材料と未硬化樹脂の混合物を等方相を示す温度で注入し、室温まで徐冷すると、徐冷中にまず前記混合物が等方相から液晶相に転移するときに上記のB部に液晶材料が析出し、さらに冷却すると未硬化樹脂が上記A部に析出する。

【0021】その他、カップリング剤等を塗布したり、炭素やフッ素等の膜を形成したり、レーザ照射等を行なうなどして、基板の液晶混合物に接する面に親水性または疎水性の部分を任意に設けることで、カラム状樹脂の析出位置を指定できる。

【0022】このように本発明により、従来は全く制御できなかつたカラム状樹脂の形成される位置を、任意に制御できるようになった。以下に実施例を示す。

【0023】

【実施例】

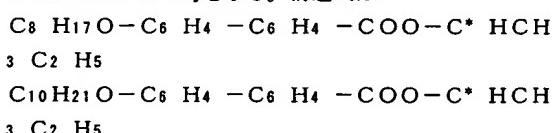
【0024】図2に液晶セルの構成を示す。液晶セルの片方の基板111は無アルカリガラスであり、該基板上には画素電極113及び結晶性シリコン TFT を使用したアクティブマトリクス114を作製した。画素電極の大きさは $100 \mu m^2$ とした。TFTに接続している走査電極と信号電極によって区切られるマトリクスの大きさは $108 \mu m^2$ であった。なお、該基板上には絶縁膜115を形成した。他方の基板112には全面にITO膜116を形成した。電極のみが形成されている基板には配向膜117を形成した。基板の間隔は $1.5 \mu m$ であった。

【0025】配向膜材料はポリイミド系の樹脂、例えばLQ-5200（日立化成製）、LP-64（東レ製）、RN-305（日産化学製）等であり、ここではLP-64を使用した。配向膜はn-メチル-2-ピロリドン等の溶媒により希釈しスピンドル法により塗布した。塗布した基板は $250 \sim 300^\circ C$ 、ここでは $280^\circ C$ で2.5時間加熱し溶媒を乾燥させ、塗膜をイミド化し硬化させた。硬化後の膜厚は 300 \AA であった。

【0026】次に配向膜をラビングする。ラビングはレーヨン、綿等の布が巻いてあるローラーで $450 \sim 900 \text{ rpm}$ 、ここでは 450 rpm の回転数で一方向に擦50った。

【0027】次に該セルの間隔を一定にするためスペーサー119として、配向膜が塗布されている側の基板には直径1.5μmの真絲球（触媒化成製）を散布した。また、他方の基板上には、該2枚の基板を固定するために、シール剤として基板の周辺に2液製のエポキシ系接着剤をスクリーン印刷により印刷塗布し、その後2枚の基板を接着固定した。このときスクリーン版の各縦糸および横糸と、走査電極および信号電極がそれぞれ重なるよう位置合わせを行った。本実施例におけるスクリーン版のメッシュ（25.4mm当たりの、縦横の糸によって囲まれた空間の数）は230、従って糸と糸との距離は走査電極と信号電極によって区切られる四角形空間の一辺と同じ長さである108μm、また、スクリーンを構成する糸の線径は35μmである。

【0028】上記セルには液晶材料118及び未硬化の高分子樹脂の混合物を注入する。液晶材料としてはビフェニル系の強誘電性液晶を使用した。この液晶は相系列がIso-SmA-SmC*-Cryを取る。構造式は



となっており、上記2種の材料が1:1で混合している。高分子樹脂としては市販の紫外線硬化型の樹脂を使用した。液晶材料と未硬化高分子樹脂は、重量比で8.5:1.5の割合で混合する。該混合体は均一に混ざるようにIso(等方)相になる温度で攪拌した。該混合体はIso相からSmA相への転移点が液晶材料のみの場合より、5~20℃低下した。

【0029】上記混合体の注入は、液晶セル及び混合体*30

押圧による表面張力（極性項成分）の変化

圧力(kgf/cm²)	2	4	6	8	10	非接触
表面張力(dyne/cm)	10	7	5	5	5	12

【0034】表1に示すように、押圧された部分はそれ以外の部分に比べ極性項成分の値が小さくなつた。これは押圧された部分が疎水性になつてゐることを示してゐる。また、ある圧力をもつて、特に本実験では6kgf/cm²以上となると表面張力の大きさに変化が無くなる傾向となつた。

【0035】PCSの形成過程は上述したように液晶混合物中の液晶材料が先ず配向し、徐冷が進むに従い樹脂材料が析出するものである。したがつて樹脂が押圧された部分に析出する過程としては、表面の押圧されていない親水性を保持した部分にまず液晶材料が析出、配向し、次に押圧され疎水性となつた部分に樹脂が析出することが説明される。

【0036】また、この時液晶材料中にはジグザグ欠陥等の配向欠陥はほとんど見られなかつた。

【0037】次に上記セルの高分子樹脂を硬化させるた

6
*を100℃とし真空下で行つた。注入後、液晶セルは2~20℃/hr、ここでは3℃/hrの割合で徐冷した。

【0030】この液晶セルの配向状態を、偏光顕微鏡で直交ニコル下で観察したところある回転角で消光位、即ち片方の偏光板に入射した光が、他方の偏光板を透過せず、あたかも光が遮断された状態が得られた。このことは液晶材料が、ユニフォーム配向（液晶分子が基板間で一方向に配向している）となっていることを示している。

【0031】また、未硬化樹脂は画素と画素の間即ちTFT及び電極配線部分にのみ析出し画素電極部分にはほとんど樹脂が析出してないのが分かつた。未硬化樹脂は複屈折性を示さないので偏光顕微鏡下では光は透過せず黒色に見えた。この状態で液晶材料と未硬化樹脂を分離できている。

【0032】上記のように押圧されていない部分は液晶材料が析出しやすくなつておらず、表面極性が押圧されている部分とそれ以外の部分とで異なつてゐることが予想された。このため、押圧による表面極性の変化を模擬的に実験した。実験では、配向膜上を円筒形の棒により押圧し、そのあとの表面張力を測定した。配向膜は上記と同じ配向膜で、また配向膜形成条件及びラビング条件を同じくしてガラス基板上に塗膜を形成した。次に配向膜上を直径1cmの円筒形の棒で押圧した。この時の圧力及び押圧された部分の表面張力の極性項成分、また押圧されていない部分の表面張力の極性項成分を表1に示す。

【0033】

【表1】

め紫外線を照射した。照射強度は3~30mW/cm²、ここでは10mW/cm²とし、照射時間は0.5~5min、ここでは1minとした。

【0038】紫外線照射後、液晶セルの配向状態を上記と同様に偏光顕微鏡下で観察したが配向状態はほとんど変化しなかつた。紫外線照射の配向状態に対する影響は見られなかつた。

【0039】上記液晶セルの光学特性を測定した。測定方法は、ハロゲンランプを光源とする偏光顕微鏡により、直交ニコル下で液晶セルの透過光強度をフォトマルチブライヤーで検出するものである。その結果を表2に示す。表2の結果によれば、硬化した高分子樹脂（以下PCS:Polymerized Column spacer、重合カラムスペーザーと記述する）120が電極部分にほとんど存在しないので開口率が高くなり高コントラスト比を有する。

【0040】

【表2】

コントラスト比の測定

ON	30
OFF	0.6
コントラスト比	50

【0041】また、各画素の周りはブラックマトリクスの様に黒く表示されていた。

【0042】作製したセルは、セルを垂直にしても表示状態には何等変化がなかった。これは液晶材料中に点在するPCSが2枚の基板を内部接着し、基板間隔が一定に保たれセルが瓢箪状に膨れてしまうことを防いでいるためである。

【0043】次に液晶セルの断面を走査型電子顕微鏡で観察した。液晶材料はアルコールにより抽出した。観察結果によればPCSが2枚の基板間で画素電極上を除き壁状形成されていた。

【0044】PCSの壁は、スイッチング素子及び画素を接続する信号線及び走査線のほぼ直上にあり、画素の周りを囲っていた。

【0045】なお、本実施例では強誘電性液晶を使用した場合について記述したが、本発明の構成は強誘電性液晶のみに限定されるものではなく、ネマチック液晶等他の液晶材料を使用した場合にも有効である。またアクティブマトリクス型のみでなく単純マトリクス型においても有効である。

【0046】

【発明の効果】本発明により、セル内にて液晶材料と未硬化樹脂との混合物中から未硬化樹脂を析出しカラム状に硬化させた樹脂スペーサ（重合カラムスペーサ=PCS）を有する液晶電気光学装置において、任意の場所にPCSを析出することが可能となり、液晶材料およびPCSの位置関係が液晶表示装置全体に渡って均一になり表示状態が均一化した。

【0047】また、ジグザグ欠陥等の配向欠陥の発生を防止でき、コントラスト比が向上した。

【0048】また、特に画素電極以外の部分のみに樹脂を析出させることができると、特に薄膜トランジスタ等のスイッチング素子を各画素に接続したアクティブマトリクス型液晶電気光学装置では、画素電極以外の、スイッチング素子、走査電極、信号電極の上にのみPCSを形成させることで、開口率を向上させ、装置としてのコントラスト比を向上させることができた。

【0049】また、スイッチング素子の上部にPCSが形成された場合、PCSは光学的に等方性であるため、

10 液晶電気光学装置においては偏光板によりPCSの部分は光が透過せず黒色状態となる。これにより、スイッチング素子への光による伝導度の変動を押さえるために通常対向電極側の基板に形成される遮光膜と同等の役割をはたし、遮光膜の形成を不要とする。

【0050】また、画素以外の部分に壁状に連続したPCSを形成できるため、上述の遮光膜作用と同様、画素電極の周りを黒く表示させうる。したがってカラーの液晶電気光学装置で特に必要とされるブラックマトリクスの如き作用をも有する。単純マトリクス型の装置にて電極間に樹脂を形成した場合においても同様の効果を有する。

【図面の簡単な説明】

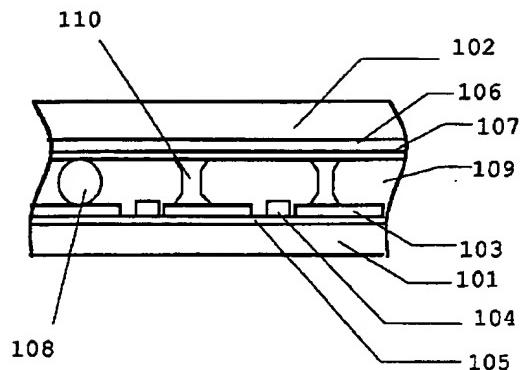
【図1】重合カラムスペーサーを含有した液晶電気光学装置の概略図を示す。

【図2】実施例による液晶電気光学装置の概略図を示す。

【符号の説明】

- 101、111… 基板
- 102、112… 基板
- 103、113… 電極
- 104、114… 薄膜トランジスタ
- 105、115… 絶縁膜
- 106、116… 電極
- 107、117… 配向膜
- 108、118… スペーサー
- 109、119… 液晶材料
- 110、120… 重合カラムスペーサー

【図1】



【図2】

